

XP-002299899

(C) WPI/Derwent

AN - 1977-31576Y [18]

A - [001] 010 028 04- 06- 080 09& 09- 10& 10- 139 17& 180 185 186 188 189
199 220 226 230 231 239 24& 24- 240 250 336 359 397 436 47& 473 477
541 545 549 57- 575 58- 583 589 656 681 720 723 724

CPY - HITB

DC - A82 G02

FS - CPI

IC - C08G59/14 ; C09D3/58 ; C09D5/00

MC - A10-E07 A10-E08C A12-B01J A12-B01L G02-A02F G02-A02G

PA - (HITB) HITACHI CHEM CO LTD

PN - JP52036132 A 19770319 DW197718 000pp

PR - JP19750112467 19750916

XIC - C08G-059/14 ; C09D-003/58 ; C09D-005/00

AB - J52036132 New coating compsns. permitting dilution with water and providing paint film of excellent curing property, water resistance, corrosion resistance, etc. is prepd. from (A) epoxy ester resins having acid values of 20-100 formed by allowing bisphenol type epoxy resins having epoxy equivs. of 450-2050 (average mol. wt.: 900-3000) to react with drying and/or non-drying fatty acids and polyvalent carboxylic acids, and (B) melamine etherified with butanol, benzoguanamine, triazine compounds, amino resins obtd. by (co)condensn. of urea or dicyandiamide and formaldehyde.

- The compsns. are prepd. by cocondensing 90-40 wt. pts. of (A) and 10 to 60 wt. pts. of (B) in water-soluble organic solvent with heat and neutralising the condensates with basic matters such as hydroxides of alkali metals such as sodium hydroxide, ammonia and amines.

IW - WATER DILUTE COATING COMPOSITION PREPARATION EPOXY ESTER NAND
ETHERIFICATION MELAMINE RESIN AMINO RESIN

IKW - WATER DILUTE COATING COMPOSITION PREPARATION EPOXY ESTER NAND
ETHERIFICATION MELAMINE RESIN AMINO RESIN

NC - 001

OPD - 1975-09-16

ORD - 1977-03-19

PAW - (HITB) HITACHI CHEM CO LTD

TI - Water dilutable coating compsns. - prepd. from epoxy ester resi nand
e.g. etherified melamine resin or amino resin



特許庁長官

特許

願の登録番号

昭 50 年 8 月 28 日

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-36132

③公開日 昭52.(1977) 3.19

②特願昭 50-112467

②出願日 昭50.(1975) 9.16

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

6707 48
7000 48
6714 48

⑤日本分類

240)B3/3
240)C01
240)K0

⑤Int. Cl³

C09D 3/18
C09D 4/14
C09D 1/00

特許庁長官

発明の名称

水希釈可能な被覆組成物の製造法

発明の概要

発明者 日立化成工業株式会社
住所 東京都東区東横田4丁目13番1号
山崎工場内
代表取締役 山崎 勇 (ほか1名)

特許出願人

(印)

住所 東京都東区東横田4丁目13番1号

日立化成工業株式会社
代表取締役 山崎 勇

代理人

〒160
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
日立化成工業株式会社
電話 東京 740-3311 (代表)

発明の目的

発明の目的

18 5 6 12

50 112467

明 細 書

1. 発明の名称

水希釈可能な被覆組成物の製造法

2. 特許請求の範囲

- (A) ビスフェノールタイプでエポキシ当量が
450~2050(平均分子量900~
3000)のエポキシ樹脂を乾性または/お
よび不飽和脂肪酸および多価カルボン酸と反
応して得られる酸価20~100のエポキシ
エステル樹脂90~40重量部
および
(B) ブタノールでエーテル化されたメラミン、
ベンゾグアミン、トリアジン系化合物、尿
素またはジシアジンアミドとホルムアルデヒ
ドとの縮合または共縮合反応で得たアミン樹脂
10~60重量部を水と相溶性のある有機
溶剤の存在下、加熱して共縮合させ、ついで
アンモニアあるいはアミン類、水酸化ナトリ
ウムなどのアルカリ金属の水酸化物をどの塩
基性物質を用いて中和することを特徴とする

る水希釈可能な被覆組成物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硬化性、耐水性、耐蝕性などのすぐ
れた塗膜を有する新規な水希釈可能な被覆組成
物の製造法に関する。水溶性塗料は従来から電
着塗料などに代表される。いわゆるプライマ塗
料が主体であり、とくに火災防止、塗装の合理
化の観点から実用化されてきたが、最近これ
に即して溶剤公害対策(光化学スモッグに関与
すると予想される芳香族炭化水素の排除)が重
視されるようになり、水溶性塗料の技術的見直
しによる用途拡大(淡色化、トップコートへ
の応用)が強く要求されるにいたった。

従来の水溶性樹脂、たとえば主剤として用い
られるアルキド樹脂、またはアクリル樹脂また
はエポキシ樹脂などと硬化剤である部分的にメ
チロールおよびメチルユーラル化されたメラミ
ン樹脂、またはヘキサメトキシメチルメラミン
との組み合わせではメチル化メラミン樹脂の本
質的な問題から塗膜のハジキが生じ易く、一方

では加橋反応がある程度進行しても残存するメチル基が親水性のため、耐水性など水に関与する性能低下が大きい。本発明はかかる欠点を本質的に改善するためになされたもので、上記エポキシエステル樹脂の合成時、または合成完了後、従来の有機溶剤系として用いられているブチル化アミノ樹脂を共縮合させ、ついでアンモニアまたはアミン類、水酸化ナトリウムなどの塩基性物質で中和することにより、液膜形成能、硬化性、耐水性および耐蝕性のすぐれた水溶性被覆組成物を提供するものである。

すなわち、本発明は、

- (A) ビスフェノールタイプでエポキシ当量が450～2,050(平均分子量900～3,000)のエポキシ樹脂を乾性または、および不飽和脂肪酸および多価カルボン酸と反応して得られる酸価20～100のエポキシエステル樹脂90～40重量部、および
- (B) ブタノールでエーテル化されたメラミン、

100を超える場合には蒸着カルボキシル基の影響で塗膜性能が低下し好ましくない。

本発明においてこのようなエポキシエステル樹脂に対して共縮合するブチル化アミノ樹脂はブタノールでエーテル化されたメラミン、ベンゾグアミン、トリアジン系化合物、尿素、ジシアンジアミドとホルムアルデヒドとの縮合または共縮合または共縮合反応で得られるもので、メラミン、~~ホルムアルデヒド~~ベンゾグアミン、~~ホルムアルデヒド~~ホルムアルデヒドおよびブタノールの配合モル数比とくに制限されないが、それぞれのアミノ基1モルに対してホルムアルデヒド1～3モル、ブタノール1～4モルが望ましい。エポキシエステル樹脂とブチル化メラミン樹脂の共縮合比は90～40重量部：10～60重量部が好ましい。ブチル化メラミン樹脂が10重量部未満の場合は架橋密度が小さく硬化が十分でない。一方、60重量部以上の場合には硬化性はよいが、メラミン樹脂単独の硬化などが生じ物性の低下が大きい

ベンゾグアミン、トリアジン系化合物、尿素またはジシアンジアミドとホルムアルデヒドとの縮合または共縮合反応で得たアミノ樹脂10～60重量部を水と親溶性のある有機溶剤の存在下加熱して共縮合させ、ついでアンモニアあるいはアミン類、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの塩基性物質を用いて中和することを特徴とする水希釈可能な被覆用組成物の製造法に関する。

本発明に用いるエポキシエステル樹脂はビスフェノールタイプでエポキシ当量が450～2,050(平均分子量900～3,000)を用い、アソ油、トール油、ヒマシ油、脱水ヒマシ油などの脂肪酸および無水フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸などと付加縮合反応を行ない酸価20～100にしたものである。この反応は有機溶剤中でおこなわれるがアルキルセロソルブ等の水と相溶性のある有機溶剤が好ましい。

酸価が20未満ならば水に溶けにくく、

く好ましくない。

また本発明によるエポキシエステル樹脂とブチル化メラミン樹脂の共縮合反応は水と相溶性のある有機溶剤の存在下、80～150℃で行なわれ、好ましくは100～120℃で所定の縮合度まで続ける。通常、120℃であれば2～4時間で十分である。

こうして得た共縮合体中のカルボキシル基をアンモニアあるいは、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールなどのアミン類あるいは水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの塩基性物質を用いて中和することにより水希釈可能な被覆用組成物を得ることが出来る。

この後、適当な樹形分に調整するため水および必要に応じて、水と相溶のある有機溶剤を添加し、水希釈される。

このように、本発明により製造される被覆

2. 実施例

用組成物は、水に溶解性のある有機溶剤および樹脂成分よりなるが、水により希釈可能であり、水により希釈して、有機溶剤量を減少させて使用することができる。水の使用量は、樹脂成分および有機溶剤により適宜決定される。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

かきませ樹、還流冷却器、温度計、不活性ガス導入管を備えたフラスコへエポコート1004（シエル化学、ビスフェノール型エポキシ樹脂エポキシ当量870～1025、平均分子量、約1400）600重量部、ヤシ油脂肪酸、400重量部および少量の炭酸ナトリウムを加えて200℃で数時間以下に反応させ、ついで無水フタル酸150重量部を加えて150℃で数時間以下に反応を終了させた。これをブチルセロソルブ約400重量部で溶解し、固形分65%の粘質なエポキシエステル樹脂を得た。

この樹脂70重量部に対して通常の有機溶剤

希釈形のブチル化メラミン樹脂（メラミン1モルに對してホルムアルデヒド6モルおよびブタノール10モルをpH5.5で95～100℃で3時間反応し、さらに過剰のブタノールを脱溶剤し固形分65%に調整したもの）30重量部を加えて120℃で3時間反応させ、さらにジメチルアミドエタノールでpH5.5～9.0に中和して被覆用組成物を製造した。この組成物、このうち、固形分40%、有機溶剤約30%になるように、ブチルセロソルブおよび水を添加し、試験に供した。

この結果を表1に示す。

比較例 1

実施例1と同じエポキシエステル樹脂70重量部に対してメチル化メラミン樹脂（ヘキサメチロールメラミンのテトラヘンタメチルエーテル化合物をブチルセロソルブで固形分65%に調整したもの）30重量部を加えて以下実施例2と同法により水溶性エポキシエステル-メチル化メラミン共重合樹脂を得た。

さらに実施例1に準じてブチルセロソルブおよび水を添加し、試験に供した。この結果を表1に示す。

表 1. 試験試験結果

	実施例1	比較例1
外 観 (塗面状態)	良	ハジキ 発生
光 沢	○	○
エンピツ痕さ	H	B,
折り曲げ(3φ)	◎	◎
耐 水 性 (60分間)	◎	△
耐ソルトスプレー性 (240時間)	◎	○
赤マシック汚染性 (30℃、24時間)	×	×
耐 溶 剤 性 (キシロールベンゼン100回)	◎	◎

(注1) 塗膜作製条件：実施例および比較例のケリア塗料を0.3mm厚さのポンデライト#144紙

塗面積に20～25μ塗布後、150℃で30分間焼付けた。

(注2) 塗膜性能の判定：◎>○>△>×の順に悪い。

表より明らかなように実施例1に示したブチル化アミノ樹脂で共重合した塗料は通常用いられている水溶性メチル化メラミン樹脂を用いた比較例1に比べてハジキの発生がないと共に一般に硬化性、耐水性、耐蝕性などがすぐれている他塗膜作業性で優れた塗膜形成能にもすぐれている。

本発明により製造される被覆用組成物は、水により希釈されて使用されるが、これにより有機溶剤の使用量を減少させることができ、衛生環境上および公害防止上有効であるとともに、使用するアミノ樹脂をブチルエーテル化アミノ樹脂に限定することにより、塗膜にハジキ発生のない、また、耐水性、耐蝕性のすぐれた塗膜を得ることができる。

本発明により製造される被覆用超成物核エナメルまたはクリアの形で一般金属塗装用としてプライマーおよびトップコートに応用可能である。

さらに、添加剤として塩基性でないタタン白等の顔料、酸燐カルシウム、硫酸カルシウム等の充満剤を添加することができる。

代理人弁理士 若林邦彦

前記以外の発明者

住所 茨城県日立市東町4丁目13番1号
日立化成工業株式会社 山崎工場内
氏名 松 幸 彦